

Title	ビシクロ[4.2.2]デカン骨格をもつ高ひずみ化合物の研究
Author(s)	戸田, 三津夫
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1821
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

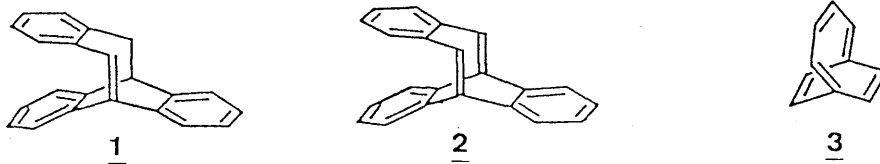
Osaka University

氏名・(本籍)	と 戸 だ 田 み 三 つ 津 お 夫
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 8 5 6 2 号
学位授与の日付	平成元年3月24日
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ビシクロ〔4. 2. 2〕デカン骨格をもつ高ひずみ化合物の研究
論文審査委員	(主査) 教授 小田 雅司 (副査) 教授 三角 莊一 教授 村田 一郎

論文内容の要旨

高ひずみ化合物には、反応性が高く合成、単離が困難なものも多く、炭素に関係する結合の限界やその本質を解き明かす観点から数多くの合成研究や理論研究がなされてきた。

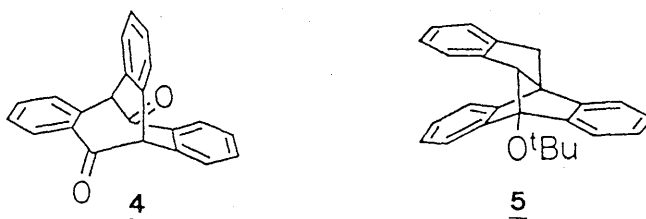
橋頭位オレフィン 1 およびビスオレフィン 2 は高度に不飽和であるとともに大きなひずみが予想される未知化合物、ビシクロ〔4. 2. 2〕デカペンタエン 3 のトリベンゾ誘導体に相当するが、これらも種々の観点からその構造や物性に興味を持たれる。本研究では主として 1 と 2 の合成と物性について研究し以下の結果を得た。



- まず、 1 の前駆体として相当する橋頭位ハロゲン化合物を想定し、三種のハロゲン体の高収率での合成法を確立した。次いで、これらハロゲン体に塩基による脱離反応を行い、 1 を酸素に敏感な化合物として高収率で得ることに成功した。スペクトルの性質や種々の化学的性質から 1 は大きくないがある程度のひずみを有すると結論した。
- モノオレフィン 1 がキラルな化合物であることに着目し、橋頭位二重結合の異性化反応を観測することを目的としてその不斉合成を試み、新たに発見した不斉な塩基系を用いる不斉脱離反応で最高70% eeというこの種の反応では最も高い光学収率で 1 を得ることに成功した。その光による異性化もラセミ化

反応として観測し、スチルベンと同程度の非常に効率の良い光異性化反応であることを見出だした。また、光学活性な1から立体選択的転移反応を含む3段階の反応で光学活性なジケトン4に導き、その円二色性スペクトルから間接的に1の絶対配置を決定した。その結果に基づき、反応の遷移状態での前駆体と塩基との立体反発の観点から反応のエナンチオ選択性について考察した。

3) モノオレフィン1の合成と性質から得た知見に基づき橋頭位ジハロゲン前駆体に脱ハロゲン化水素反応によりビスオレフィン2の合成を検討した。2は単離されず結果もかなり複雑であったが生成物の一つに、用いた塩基が2に付加したと考えられる5が得られたことから2の中間体としての生成が強く示唆された。これらの結果から2は1よりもひずみの大きい反応性に富んだ化合物であることなどの性質の一端が明らかになった。



論文の審査結果の要旨

高ひずみ有機化合物の研究は有機化合物の構造と物性の関係や極限を探るうえで重要である。本論文はビシクロ〔4. 2. 2〕デカン骨格をもつ高度に不飽和な2種の新しい高ひずみ化合物の合成、不斉合成ならびに物性について研究し興味ある知見を明らかにしている。

まず、橋頭位にひずんだ二重結合をもつ3,4,7,8,9,10-トリベンゾビシクロ〔4. 2. 2〕デカー1,3,7,9-テトラエンの高収率の合成に成功し、この比較的不安定な化合物の物理的・化学的性質を詳細に明らかにしている。次いでキラルなこのオレフィンの不斉合成を検討し、新しいキラルなアルコキッドを用いて光学収率70%というこの種の反応としては大へん高い不斉誘導を達成している。反応条件の最適化、絶対配置の決定ならびに不斉誘導の機構についても詳細に述べている。得られた光学活性なオレフィンのラセミ化を利用して橋頭位二重結合のシーストランス異性についても研究している。さらに、ひずみの一層大きい、相当する橋頭位ビスオレフィンの合成についても詳細に検討し、単離には至らなかったものの不安定中間体としての生成を確認し、その性質の一部を明らかにしている。

以上の研究は高ひずみ化合物の化学に新たな興味ある知見を加えるとともに、不斉合成の新しい方法も示したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。